

527070

(2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月25日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024783 A1

(51) 国際特許分類?: C08F 4/654

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011498

(22) 国際出願日: 2003年9月9日 (09.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-264955 2002年9月11日 (11.09.2002) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本
ポリケム株式会社 (JAPAN POLYCHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0006 東京都 千代田区 有楽町一
丁目 10番 1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 普野 利彦 (SUGANO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県 四日市市
東邦町 1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP). 中山 浩二 (NAKAYAMA,Kouji) [JP/JP]; 〒510-0848 三重
県 四日市市 東邦町 1番地 日本ポリケム株式会社内
Mie (JP). 松波 成行 (MATSUMAMI,Shigeyuki) [JP/JP];
〒243-0204 神奈川県 厚木市 鶯尾 3丁目 3-5-405
Kanagawa (JP).(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI,Noriaki); 〒107-6029
東京都 港区 赤坂一丁目 12番 32号 アーク森ビル
29階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, SG, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 國際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: POLYMERIZATION CATALYST FOR α -OLEFINS AND PROCESS FOR PRODUCTION OF α -OLEFIN POLYMERS THEREWITH(54) 発明の名称: α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いる α -オレフィン重合体の製造方法

WO 2004/024783 A1

(57) Abstract: Developed are a catalyst which has a high catalytic activity and permits the production of α -olefin polymers improved in stereoregularity with decrease in the amorphous component, and a process for the production of such α -olefin polymers, that is, a polymerization catalyst for α -olefins which is obtained by combining (A) a solid catalyst component comprising magnesium, titanium, and halogen as the essential components and containing at need a silicon compound, an organoaluminum compound and/or an electron donor, (B) an organoaluminum compound, (C) a compound having a C(=O)N linkage such as amide or urea, and if necessary, (D) a silicon compound or a diether compound, and a process of polymerizing α -olefins by using the catalyst.(57) 要約: 非晶性成分の低減によって立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造可能とする、触媒活性の高い触媒及びその α -オレフィン重合体の製造方法を開発する。(A)マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分として、必要によってケイ素化合物、有機アルミニウム化合物、電子供与体を含有する固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物、及び(C)アミドやウレアなどのC(=O)N結合含有化合物、(D)さらに必要によってケイ素化合物又はジエーテル化合物を、組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒、及びそれを用いて α -オレフィンを重合する方法。

明細書

α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いる α -オレフィン重合体の製造方法

技術分野

本発明は、 α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いた α -オレフィン重合体の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物及び特定の酸素原子と窒素原子を含有する有機化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒であり、又、それを用いて α -オレフィンの重合を行うことにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得ることができる、 α -オレフィン重合体の製造方法に関するものである。

背景技術

ポリエチレンやポリプロピレン等で代表されるポリオレフィンは、実用性の高い最も重要なプラスチックのひとつであり、現在では自動車部品や家電製品等に汎用されている。

ポリオレフィンを重合により製造するには、一般のオレフィンの重合活性は極めて低いが、遷移金属化合物と有機アルミニウムを利用したチーグラー系の触媒により、オレフィンの重合活性が高められて工業生産が実現化され、分子量分布による重合体の物性の改善や α -オレフィンの立体規則性の向上等の触媒技術の開発や改良が続けられてきた。

具体的には例えば、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分を使用して α -オレフィン重合体の高立体規則性重合体を高収率で製造するという技術が数多く開示されている（例えば、特許文献1～3を参照。）。これらの中で、特許文献3にみられるように、上記の固体触媒成分と有機アルミニウム化合物及び電子供与体

成分を併用してなる重合用触媒は、触媒活性と立体規則性が良好で実用性の高いものである。最近では、有機ケイ素化合物を新たに触媒成分に付加して、さらに重合活性や立体規則性の向上をはかり、あるいは分子量分布を広くする提案もなされ（例えば、特許文献4、5を参照）、その他の改良提案也非常に多くなされている。

しかしながら、本発明者等が知るところでは、このような触媒系においても生成する α -オレフィン重合体の立体規則性はいまだに十分とはいえなく、特に最近の高結晶性 α -オレフィン重合体が要望される分野においては、非晶性成分の低減に対する更なる改善が望まれている。

[特許文献1] 特開昭57-63310号公報（特許請求の範囲、第3頁右上欄）

[特許文献2] 特開昭57-63311号公報（特許請求の範囲、第3頁左上欄）

[特許文献3] 特開昭58-138706号公報（特許請求の範囲、第1頁左上欄）

[特許文献4] 特開平7-145204号公報（要約）

[特許文献5] 特開平9-241318号公報（要約）

本発明は、かかる従来技術の状況において、なお一層の非晶性成分の低減によって立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造可能とする触媒及びそのような α -オレフィン重合体の製造方法を実現することを発明の課題とするものである。

発明の開示

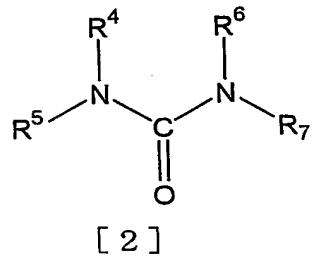
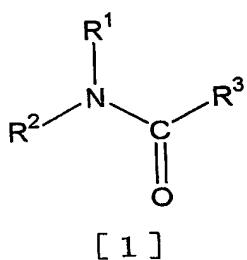
本発明者等は、上記問題点を解決するために、各種触媒成分について鋭意検討を行った結果、酸素原子含有有機化合物成分を新たに併用すれば、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得ることができることを見出して、先に特許出願をなしている（特願2001-68169；特開2002-265517号公報、特願2

001-68093；特開2002-265518号公報)。本発明者等は、さらに上記の課題の解決に関わって、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得るために、触媒活性点への配位と選択的な被毒の観点から、総合的な思索を行って新たな触媒成分を探索し、実験的な検討を重ねた結果、固体触媒成分に有機アルミニウム化合物及び特定のC(=O)N結合含有化合物を組み合わせることにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体が高収率で得られることを見出し、本発明に到達するに至った。

チーグラー系触媒の触媒成分として新規な特定の化合物を採用することを特徴とする、新しく創作された本発明は、基本的に次の〔1〕～〔1〕の発明単位から構成される。

〔1〕成分(A)マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、成分(B)有機アルミニウム化合物、及び成分(C)C(=O)N結合含有化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒。

〔2〕成分(C)C(=O)N結合含有化合物が、下記一般式〔1〕又は〔2〕で表される化合物から選ばれることを特徴とする、上記の〔1〕における α -オレフィン重合用触媒。



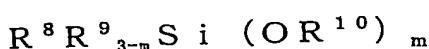
(ここでR¹～R⁷は炭素数1つ以上の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、任意のR¹～R³及び任意のR⁴～R⁷が連結された環状構造を形成してもよい。)

[3] さらに成分(D)ケイ素化合物又は少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物を組み合わせてなる、上記の[1]又は[2]における α -オレフィン重合用触媒。

[4] 成分(A)が下記の成分(A1)、成分(A2)を接触させてなる、上記の[1]～[3]における α -オレフィン重合用触媒。

成分(A1)：チタン、マグネシウム、及びハロゲンを必須成分として含有する固体成分、

成分(A2)：下記の式で表されるケイ素化合物、



(ここで、R⁸は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、R⁹は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、R¹⁰は、炭化水素基であり、mは1≤m≤3を示す。)

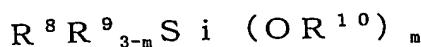
[5] 成分(A)がさらに下記の成分(A3)を接触させてなる、上記の[4]における α -オレフィン重合用触媒。

成分(A3)：有機アルミニウム化合物

[6] 成分(A)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、上記の[1]～[3]における α -オレフィン重合用触媒。

[7] 成分(A1)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、上記の[4]又は[5]における α -オレフィン重合用触媒。

[8] 成分(D)ケイ素化合物が下記の式で表されるケイ素化合物である、上記の[3]～[7]における α -オレフィン重合用触媒。



(ここで、R⁸は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、R⁹は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素、R¹⁰は炭化水素基であり、mは1≤m≤3をそれぞれ示す。)

[9] 成分(D)少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物が脂肪

族ジエーテル又は芳香族ジエーテルである、上記の〔3〕～〔7〕における α -オレフィン重合用触媒。

〔10〕成分（E）電子供与体が、フタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物、コハク酸ジエステル化合物及び脂肪族あるいは芳香族のジエーテル化合物である、上記の〔6〕～〔9〕における α -オレフィン重合用触媒。

〔11〕上記の〔1〕～〔10〕における α -オレフィン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを単独重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の触媒についての理解を明確にするためのフローチャート図である。

発明を実施するための最良の形態

前記において総括的に記載した本発明を、以下において具体的に詳細に説明する。

1. α -オレフィン重合用触媒

本発明に用いられる触媒は、成分（A）、成分（B）及び特定の成分（C）を組み合わせてなるものである。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの（すなわち、成分（A）、成分（B）及び成分（C））のみであるということを意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを許容する。

(1) 固体触媒成分（成分（A））

本発明の触媒は、（A）マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、（B）有機アルミニウム化合物、及び（C）C（=O）N結合含有化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒である。また好ましくは、成分（A）に、成分（E）電子供与体を含有し

てもよい。

好ましくは、成分(A)として、特定の固体成分(成分(A1))及び特定のケイ素化合物(成分(A2))の接触生成物が使用される。さらに好ましくは成分(A)として、特定の固体成分(成分(A1))、特定のケイ素化合物(成分(A2))及び特定の有機アルミニウム化合物(成分(A3))の接触の接触生成物が使用される。また、好ましくは、成分(A1)に、成分(E)電子供与体を含有してもよい。(成分(A)に任意に使用する成分(E)電子供与体と、成分(A1)に任意に使用する成分(E)電子供与体は、同じ群から選ばれてよい。)このような本発明の成分(A)は、上記三成分以外の、本発明の目的に沿った他の成分の共存を許容する。

1) 成分(A1)

本発明で用いられる固体成分は、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有してなる α -オレフィンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の三成分以外に、本発明の目的に沿った他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが、本発明の目的に沿った任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

チタン、マグネシウム及びハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。

本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウム、アリロキシマグネシウムハライド、金属マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。

これらの中でもマグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド等の $Mg(O R^{11})_{2-n}X_n$ (ここで、 R^{11} は炭化水素基、好ましくは炭素数1～10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、nは $0 \leq n \leq 2$ である。) で表されるマグネシウム化合物が好ましく、マグネシウムジハライドがより好ましい。

またチタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(O R^{12})_{4-p}X_p$ (ここで、 R^{12} は炭化水素基、好ましくは炭素数1～10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、pは $0 \leq p \leq 4$ である。) で表される化合物が挙げられる。なかでも四価のチタン化合物が好ましく、ハロゲンを含む四価のチタン化合物がより好ましい。

具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OCH_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OCH_2H_5)(O-nC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3C_1$ 、 $Ti(OCH_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OCH_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_4$ 等が挙げられる。

また、 TiX'_4 (ここで、 X' はハロゲンを示す。) に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCH_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOCH_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ 等が挙げられる。

また、 $TiCl_3$ ($TiCl_4$ を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OCH_2H_5)_2Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペニタジエニルチ

タニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。

これらのチタン化合物の中でも $TiCl_4$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OCH_2CH_5)_4$ 等が好ましく、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ がさらに好ましい。

ハロゲンは、上述のマグネシウム及び（又は）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えば $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $EtAlCl_2$ 、 Et_2AlCl 等のアルミニウムのハロゲン化物や BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 等のホウ素のハロゲン化物、 $SiCl_4$ 、 $MeSiCl_3$ 等のケイ素のハロゲン化物、 PCl_3 、 PCl_5 等のリンのハロゲン化物、 WC_16 等のタンクステンのハロゲン化物、 $MoCl_5$ 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

さらに、この成分（A）固体成分を製造する場合に、任意成分として成分（E）電子供与体を内部ドナーとして使用することもできる。成分（A）を、成分（A2）、または成分（A2）および成分（A3）と接触させてなる場合には、成分（E）電子供与体は成分（A1）に含有されることが好ましい。

この固体成分の製造に利用できる成分（E）電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含硫黄電子供与体などを例示することができる。

より具体的には、（イ）メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、

オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の炭素数1ないし18のアルコール類。

(ロ) フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトール、1, 1'-ビ-2-ナフトール等のアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類。

(ハ) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトン等の炭素数3ないし15のケトン類。

(ニ) アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒド等の炭素数2ないし15のアルデヒド類。

(ホ) ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシリ、酢酸ブチルセロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸シクロヘキシリ、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸ブチルセロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、エチル安息香酸エチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン等の有機酸モノエステル、又は、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、コハク酸ジエチル、2, 3-ジエチルコハク酸ジブチル、1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-

1, 2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロパンー1, 2-ジカルボン酸-n-ヘキシリ、1, 1-シクロブタンジカルボン酸ジエチル等の有機酸多価エステルの炭素数2ないし20の有機酸エステル類。

(ヘ) ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル等のケイ酸エステルのような無機酸エステル類。

(ト) アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイル等の炭素数2ないし15の酸ハライド類。

(チ) エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、2, 2'-ジメトキシー-1, 1'-ビナフタレン、1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシリ-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 3-ジブロポキシプロパン、1, 3-ジブロキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 2, 3-トリメトキシプロパン、1, 1, 1-トリメトキシメチル-エタン等の炭素数2ないし20のエーテル類。

(リ) 酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミド等の酸アミド類。

(ヌ) エチルアミン、ジエチルアミン、トリプチルアミン、ピペリジ

ン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエレンジアミン等のアミン類。

(ル) アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル等のニトリル類。

(ヲ) 2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(t-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-s-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-t-ブチルプロピオン酸エチル等のアルコキシエステル化合物類。

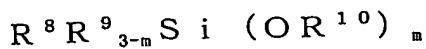
(ワ) 2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイル-4,5-ジメチル安息香酸エチル等のケトエステル化合物類。

(カ) ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸イソプロピル、p-トルエンスルホン酸-n-ブチル、p-トルエンスルホン酸-s-ブチルなどのスルホン酸エステル類等を挙げることができる。

これらの電子供与体は、二種類以上用いることもできる。これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物、酸ハライド化合物及びエーテル化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物、コハク酸ジエステル化合物及び脂肪族あるいは芳香族のジエーテル化合物である。

2) 成分 (A 2)

本発明で好ましい態様として使用されるケイ素化合物成分は、下記の式で表されるものである。



(ここで、R⁸は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、R⁹は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素、R¹⁰は、炭化水素基、

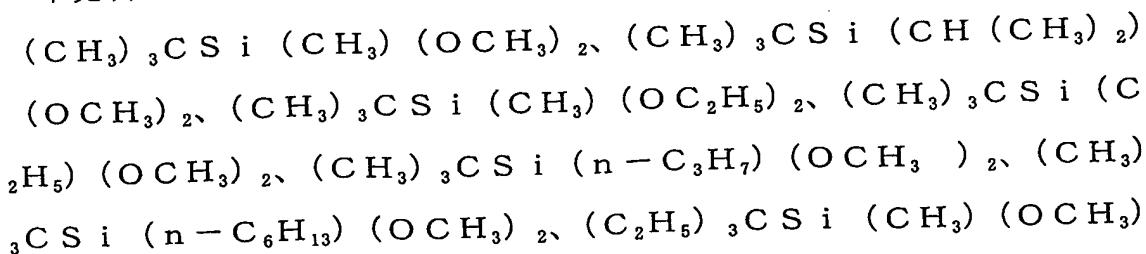
基であり、mは $1 \leq m \leq 3$ を示す。)

R^8 が脂肪族炭化水素基である場合は、好ましくは炭素数が3～10の分岐脂肪族炭化水素基であり、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ヘキシル基、テキシル基等が好ましく挙げられ、なかでも、t-ブチル基がより好ましい。また、 R^8 が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4～20、好ましくは5～10であり、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が好ましく挙げられ、なかでも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。 R^8 が含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄であり、窒素、酸素がより好ましい。

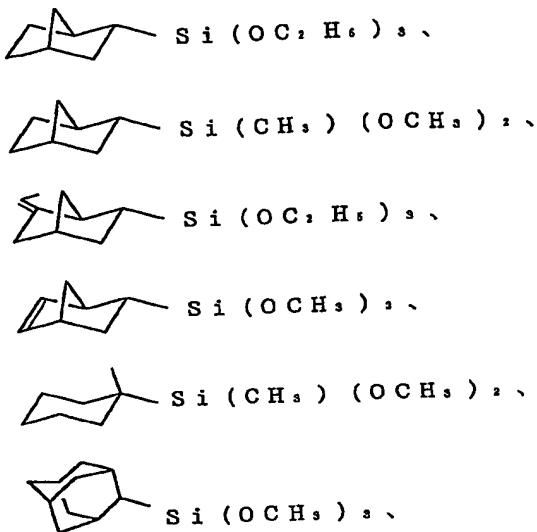
R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素である。より詳しくは、水素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、炭素数は通常1～20、好ましくは1～10の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が立体規則性を高めるためにより好ましい。

R^{10} は炭化水素基であり、炭素数は通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基がより好ましい。

本発明で使用できるケイ素化合物成分の具体例は、下記の通りである。



2、(C₂H₅)₂S i (C₂H₅)₂CHS i (C₂H₅)₂(OCH₃)₂、((C₂H₅)₂CHCH₂)₂S i (OCH₃)₂、(C₂H₅)₂CS i (C₂H₅)₂(OCH₃)₂、(C₂H₅)₂CS i (C₂H₅)₂(OC₂H₅)₂、(C₂H₅)₃CS i (OCH₃)₃、(C₂H₅)₃CS i (OC₂H₅)₃、(C₂H₅)₃CS i (OCH₃)₃、(C₂H₅)₃CS i (OCH₃)₃、(C₂H₅)₃C i (OCH₃)₃、(C₂H₅)₂CH (C₂H₅)₂CS i (C₂H₅)₂(OCH₃)₂、((C₂H₅)₃C)₂S i (OCH₃)₂、(C₂H₅)₂CS i (OCH₃)₃、(C₂H₅)₂CS i (OC₂H₅)₃、(C₂H₅)₂CS i ((C₂H₅)₃CH)₂S i (OCH₃)₂、((C₂H₅)₂CH)₂S i (OCH₃)₂、((C₂H₅)₂CH)₂S i (OC₂H₅)₂、(C₅H₉)₂S i (OCH₃)₂、(C₅H₉)₂S i (OC₂H₅)₂、(C₅H₉) (C₂H₅)₂CHCH₂S i (OCH₃)₂、(C₆H₁₁) S i (C₂H₅)₂(OCH₃)₂、(C₆H₁₁)₂S i (OCH₃)₂、(C₆H₁₁)₂CH (C₂H₅)₂CHCH₂S i (OCH₃)₂、((C₂H₅)₂CHCH₂) S i (OCH₃)₂、((C₂H₅)₂CHCH₂)₂S i (OCH₃)₂、HC (C₂H₅)₂C (C₂H₅)₂S i (C₂H₅)₂(OCH₃)₂、HC (C₂H₅)₂C (C₂H₅)₂S i (C₂H₅)₂(OC₂H₅)₂、HC (C₂H₅)₂C (C₂H₅)₂S i (OCH₃)₃、HC (C₂H₅)₂C (C₂H₅)₂S i (OC₂H₅)₃、(C₂H₅)₃CS i H (OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CS i C₁ (OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CS i F (OCH₃)₂、



$(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{O})(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_4\text{H}_8)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_5\text{H}_10)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_9\text{H}_{16})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 等を挙げることができる。

これらの中で好ましいのは、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 等が挙げられる。

これらのケイ素化合物は2種類以上用いることもできる。

3) 成分 (A 3)

本発明に好ましく用いられる有機アルミニウム化合物（成分（A3））は固体成分に接触させて用いられる。ここで「接触させて」ということは、接触回数が1回に限られることを意味するのではなく、本発明の効果を損なわない範囲で有機アルミニウム化合物（成分（A3））を繰り返し接触させることを許容する。

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物（成分（A3））の具体例としては、 $R^{13}AlR^{14}R^{15}$ 及び／または $R^{16}_{2-n}R^{17}AlX_n$ （ここで、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は各々独立に炭素数が1から20の炭化水素基、好ましくは炭素数1～10程度であり、Xは水素またはハロゲンであり、nは $0 < n < 2$ である。）で表されるものがある。

具体的には、(イ) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルメチルアルミニウム、ジイソプロピルエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルメチルアルミニウム、ジイソブチルエチルアルミニウム、トリ-*s*-ブチルアルミニウム、ジ-*s*-ブチルメチルアルミニウム、ジ-*s*-ブチルエチルアルミニウム、ジ-*s*-ブチルプロピルアルミニウム、*s*-ブチルジメチルアルミニウム、*s*-ブチルジエチルアルミニウム、*s*-ブチルジプロピルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム、ジ-*t*-ブチルメチルアルミニウム、ジ-*t*-ブチルエチルアルミニウム、等のトリアルキルアルミニウム。

(ロ) ジメチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジーエチルアルミニウムモノブロマイド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジイソプロピルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノブロマイド、ジーエチルアルミニウムモノブロマイド

ルミニウムモノプロマイド、ジ-*t*-ブチルアルミニウムモノプロマイド等のアルキルアルミニウムハライド、

(ハ) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-*n*-オクチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドが挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は2種類以上用いる事もできる。

これらの中で好ましいのはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*s*-ブチルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム、又はジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*s*-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*t*-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、及びジイソブチルアルミニウムハイドライドである。

4) その他の任意成分

さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記の成分の他に任意成分を含んでもよいことは前記の通りであるが、そのような任意成分として適當なものとしては以下の化合物を挙げることができる。

(a) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH_4)中の少なくとも一つの水素原子がビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)に置き換えられ、そして残りの水素原子のうちのいくつかが、ハロゲン(好ましくはC1)、アルキル基(好ましくは炭素数1～12の炭化水素基)、アリール基(好ましくはフェニル基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造を示すものである。

より具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$

$\text{CH}-\text{S i C l}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i C l}_2$ (CH_3)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i C l}$ (CH_3) $_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i H}$ (C l) (CH_3)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (C}_2\text{H}_5\text{)}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i C l}$ (C_2H_5) $_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (C H}_3\text{)}_2$ (C_2H_5) $_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (C H}_3\text{)}_2$ (C_2H_5) $_2$ (CH_3) $_2$ (C_2H_5) $_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (n-C}_4\text{H}_9\text{)}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (C}_6\text{H}_5\text{)}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (C H}_3\text{)}_2$ (C_6H_5) $_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (C}_6\text{H}_5\text{)}_2$ (C_6H_5) $_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S i (C H}_3\text{)}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{C H}_3$)、($\text{CH}_2=\text{CH}$) (CH_3) $_2$ $\text{S i -O-S i (C H}_3\text{)}_2$ ($\text{CH}=\text{C H}_2$)、($\text{CH}_2=\text{CH}$) $_2$ S i H_2 、($\text{CH}_2=\text{CH}$) $_2$ S i C l_2 、($\text{CH}_2=\text{CH}$) $_2$ $\text{S i (C H}_3\text{)}_2$ 、($\text{CH}_2=\text{CH}$) $_2$ $\text{S i (C}_6\text{H}_5\text{)}_2$ 等を例示することができる。

(b) 周期律表第 I ~ III 族金属の有機金属化合物

周期律表（短周期型）第 I 族～第 III 族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第 I 族～第 III 族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数 1 ~ 20 度、好ましくは 1 ~ 6 度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価（もしそれがあれば）は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基（ヒドロカルビル基は、炭素数 1 ~ 20 度、好ましくは 1 ~ 6 度）、あるいは酸素原子を介した当該金属（具体的には、メチルアルモキサンの場合の $-\text{O}-\text{A}1$ (CH_3) -）その他で充足される。

このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ) メチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ) ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシリエチルマグネシウム、ブチルマグネシウムクロライド、 t -ブチルマグネシウムプロマイド等の有機マグネシウム化合物、(ハ) ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物がある。

上記任意成分 (a) 及び (b) は、一種又は二種以上を組み合わせて

使用することができる。またこの時、 TiC_{14} 等のチタンのハロゲン化物、 WC_{16} 等のタングステンのハロゲン化物、 MoC_{15} 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤を共存させてもよい。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

5) 成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、又は必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間及び／又は最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。

その場合に、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体生成物(A1)を先ず製造し、それを前記一般式の(A2)ケイ素化合物成分と(A3)有機アルミニウムを同時あるいは順次接触させる方法(いわば逐次法)によることもできるし、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこの(A2)ケイ素化合物成分を存在させることによって一举に成分(A)を製造する方法(いわば一段法)によることも可能である。好ましい方式は前者である。

前記の成分(A)を構成する各成分の接触条件は、酸素の不存在下で実施する必要があるものの、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、-50～200°C程度、好ましくは0～100°Cである。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族又は芳香族の炭化水素及びハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる。

成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対し

てモル比で0.0001～1000の範囲内がよく、好ましくは0.01～10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物及び（又は）マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で0.01～1000の範囲内がよく、好ましくは0.1～100の範囲内である。成分（A2）のケイ素化合物成分の使用量は、成分（A1）を構成するチタン成分に対するケイ素の原子比（ケイ素／チタン）で0.01～1000、好ましくは0.1～100の範囲内である。成分（A3）の有機アルミニウムの使用量は、成分（A1）を構成するチタン成分に対するアルミニウムの原子比（アルミニウム／チタン）で0.1～100モル／モルが一般的であり、好ましくは、1～50モル／モルの範囲内である。

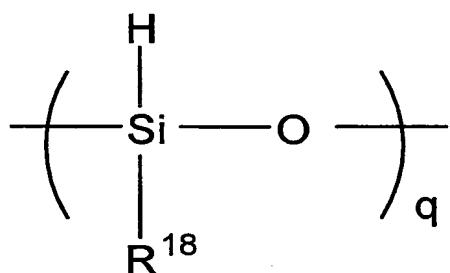
任意成分としてのビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分（A1）を構成するチタン成分に対するモル比で、0.001～1000の範囲内がよく、好ましくは0.01～100の範囲内である。任意成分としての有機金属化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～100の範囲内がよく、好ましくは0.01～10の範囲内である。任意成分としての電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～10の範囲内がよく、好ましくは0.01～5の範囲内である。

成分（A）は必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法によって製造される。

- (イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、チタン含有化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させる方法。
- (ロ) アルミナ又はマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシド及び特定のポリマーケイ素化合物成分を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物及び／又はケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物成分を接触させるか、又は、各々別に接触させる方法。

このポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。



(ここで、 R^{18} は炭素数1～10程度の炭化水素基であり、qはこのポリマーケイ素化合物の粘度が1～100センチストークス程度となるような重合度を示す。) 具体的には、メチルハイドロジエンポリシロキサン、エチルハイドロジエンポリシロキサン、フェニルハイドロジエンポリシロキサン、シクロヘキシリルハイドロジエンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキシリルハイドロジエンポリシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロヘキシリルハイドロジエンポリシロキサン等が好ましい。

(ニ) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシド及び／又は電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤又はチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

(ホ) グリニヤール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタン化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させるか又は、

各々別に接触させる方法。

(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤及び／又はチタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させ、次いでチタン化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

これらの製造方法の中でも(イ)、(ハ)、(ニ)及び(ヘ)が好ましい。成分(A)は、その製造の中間及び／又は最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族又は芳香族炭化水素溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒(例えば、塩化-n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等)で洗浄することができる。

本発明で使用する成分(A)としては、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2～20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペントジエン、1,4-ペントジエン、2,4-ペントジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、c i s -2, trans -4-ヘキサジエン、trans -2, trans -4-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,4-ヘプタジエン、2,6-オクタジエン、シクロpentadien、ジシクロpentadien、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、

p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

成分(A1)中のチタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありまするが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001~100グラム、好ましくは0.1~50グラム、さらに好ましくは0.5~10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150°C、好ましくは0~100°Cである。そして、「本重合」、すなわち α -オレフィンの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行なうことが好ましく、そのときヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。また、成分(A1)、成分(A2)及び成分(A3)の接触時に予備重合を行うこともできる。

(2) 有機アルミニウム化合物(成分(B))

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(成分(B))としては、 $R^{19}_{3-r}A_1X_r$ 、 $R^{20}_{3-s}A_1(O R^{21})_s$ 。(ここで、 R^{19} 及び R^{20} は炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子であり、 R^{21} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、r及びsはそれぞれ $0 \leq r < 3$ 、 $0 < s < 3$ である。)で表されるものがある。

具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシリアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、

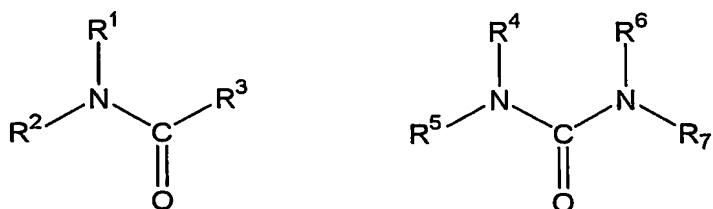
(ニ) ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。また上記に類似する化合物として酸素原子あるいは窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を用いることもできる。具体的には(ホ) $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ 、メチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が挙げられる。

これら(イ)～(ホ)の有機アルミニウム化合物を複数併用したり、その他の有機金属化合物、例えば $R^{2-2}_{2-t}Z_n(OR^{2-3})_t$ (ここで、 R^2 ²及び R^{2-3} は同一又は異なってもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、tは $0 \leq t \leq 2$ である。)で表される有機亜鉛等の有機金属化合物を併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチル亜鉛の併用等が挙げられる。

成分(B)の有機アルミニウム化合物と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $A_1/T_i = 1 \sim 1000$ モル/モルが一般的であり、好ましくは、 $A_1/T_i = 10 \sim 500$ モル/モルの割合で使用される。

(3) C(=O)N結合含有化合物(成分(C))

本発明で用いられるC(=O)N結合含有化合物が以下の化合物から選ばれることが好ましい。(ここでR¹～R⁷は炭素数1つ以上の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、任意のR¹～R³及び任意のR⁴～R⁷が連結された環状構造を有してもよい。)



R¹～R⁷が脂肪族炭化水素基あるいは脂環式炭化水素基からなる場合、炭素数1から20、より好ましくは1から10のアルキル基、シクロアルキル基等の構造的に嵩が小さい置換基であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、n-プロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基が挙げられ、とりわけ、メチル基、エチル基、n-プロピル基が好ましい。R¹～R⁷が芳香族炭化水素基からなる場合、炭素数6から20、より好ましくは6から12の置換基のない芳香族炭化水素基等の置換基であることが好ましい。これらの置換基は、環構造の歪みによりカルボニル基がより配位しやすい特性をもつものと考えられ好ましい。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、フルオレニル基が挙げられ、とりわけ、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基が好ましい。R¹～R⁷に含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄であり、窒素、酸素がより好ましい。また、任意のR¹～R³及び任意のR⁴～R⁷が連結された環状構造を形成してもよく、好ましくは、R¹とR²、R¹とR³、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶またはR⁶とR⁷が連結された環状構造を形成すること、より好ましくはR¹とR³、R⁴とR⁶が連結された環状構造を形成することが好適である。とりわけ好ましくは、成分(C)がR¹とR³が5～7員環の環状構造を形成する環状アミド化合物であるか、若しくは、R⁴とR⁶、R⁵とR⁷が同じ飽和炭素水素基であるか、またはR⁴とR⁶が5

～7員環の環状構造を形成するウレア化合物であることが望ましい。

具体的には、次に示すアミド化合物、ウレア化合物を例示することができる。

(イ) N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオニアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルベンズアミド、N-メチル-N-フェニルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリジノン、1-エチル-2-ピロリジノン、1-ドデシル-2-ピロリジノン、1-シクロヘキシル-2-ピロリジノン、1-フェニル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピリドン、N-メチル- ϵ -カプロラクタムなどのアミド化合物、(ロ) テトラメチルウレア、テトラエチルウレア、テトラブチルウレア、N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルウレア、ビス(テトラメチレン)ウレア、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジアセチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1,3-ジメチル-バルビツール酸などのウレア化合物等を挙げることができる。

これらのC(=O)N結合含有化合物の中でもN,N-ジメチルプロピオニアミド、テトラメチルウレア、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1-メチル-2-ピロリジノン、1-エチル-2-ピロリジノン、1-ドデシル-2-ピロリジノン、1-シクロヘキシル-2-ピロリジノンが好ましく、とりわけテトラメチルウレア、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン、1-エチル-2-ピロリジノン、が好ましい。

これらのC(=O)N結合含有化合物はN原子含有のために全体の嵩が小さくなり、さらにカルボニル基が非晶性成分を生成する活性点に配位し、選択的に被毒することができる。そのためカルボニル基近傍のR¹～R⁷は構造的に嵩が小さいか、あるいは環構造の歪みによりカルボニル

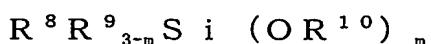
基がより配位しやすい構造が優れた効果を発現すると推定される。

また、これらのC(=O)N結合含有化合物は、二種類以上用いることもできる。

成分(C)のC(=O)N結合含有化合物と成分(B)の有機アルミニウム化合物との割合は、有機アルミニウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～1の範囲内がよく、好ましくは0.005～0.5の範囲内である。

(4) ケイ素化合物成分または少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物(成分(D))

本発明で好ましく用いられる成分(D)は、ケイ素化合物成分または少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物であり、ケイ素化合物成分は、下記の式で表される。



(ここで、R⁸は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、R⁹は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、R¹⁰は、炭化水素基であり、mは1≤m≤3を示す。)

R⁸が脂肪族炭化水素基である場合は、炭素数が通常3～20、好ましくは3～10の分岐脂肪族炭化水素基であり、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ヘキシル基等が好ましく挙げられ、なかでも、t-ブチル基がより好ましい。また、R⁸が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4～20、好ましくは5～10であり、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が好ましく挙げられ、なかでも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。R⁸が含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄であり、窒素、酸素がより好ましい。

R⁹は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素である。より詳しくは、水素、塩素、臭素、ヨウ素、

ウ素等のハロゲン基、炭素数は通常1～20、好ましくは1～10であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

R¹⁰は、炭化水素基であり、炭素数は通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5であり、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基がより好ましい。

成分(D)のケイ素化合物成分と、成分(A2)のケイ素化合物成分は、同じ群から選ばれるものであり、同一であっても異なっていてよい。

成分(D)の少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物は、成分(A)固体触媒成分及び成分(A1)固体成分に、電子供与体として好適に使用されるジエーテル化合物と同じ群から選ばれるものであり、同一であっても異なっていてよい。

具体的には、1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 3-ジプロポキシプロパン、1, 3-ジブ

トキシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2'-ジメトキシ-1,1'-ビナフタレン、1,2,3-トリメトキシプロパン、1,1,1-トリメトキシメチルーエタン、などが挙げられる。

成分(D)のケイ素化合物成分または少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物と成分(B)の有機アルミニウム化合物成分との割合は、有機アルミニウム化合物成分の使用量に対してモル比で0.01~10の範囲内がよく、好ましくは0.05~1の範囲内である。

2. α -オレフィン重合

本発明の新規な触媒を使用する、 α -オレフィン重合は、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合又は気相重合等に適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒が用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合又は多段式重合等いかなる方法でもよい。重合温度は、通常30~200°C程度、好ましくは50~150°Cであり、そのとき分子量調節剤として水素を用いることができる。

本発明の触媒系で重合する α -オレフィンは、一般式 $R^{2,4}-CH=C H_2$ （ここで、 $R^{2,4}$ は炭素数1~20の炭化水素基であり、分枝基を有してもよい。）で表されるものである。具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテノン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテノン-1等の α -オレフィン類である。これらの α -オレフィンの単独重合のほかに、 α -オレフィンと共に重合可能なモノマー（例えば、エチレン、 α -オレフィン、ジエン類、スチレン類等）との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーは、ランダム共重合においては15重量%まで、ブロック共重合においては50重量%まで使用することができる。

3. α -オレフィン重合体

本発明により重合される α -オレフィン重合体は、非晶性成分が極め

て少なく高い立体規則性を有し、臭いや色相も良好であることを特徴とするものである。

特にバルク重合にて製造される α -オレフィン重合体は、非晶性成分として冷キシレン可溶分（CXS）が好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.1～1重量%、さらに好ましくは0.2～0.7重量%である。ここでCXSは、試料（約5g）を140°Cのキシレン（300mL）中に一度完全に溶解させてから、23°Cに冷却し、12時間放置した後に濾過し濾液を、エバポレータを用いて蒸発乾固して、110°Cで2時間減圧乾燥した後、常温まで放冷してその重量を測定することにより求められる。

さらにスラリー重合にて製造される α -オレフィン重合体は、非晶性成分としてアタック量が好ましくは1.2重量%以下、より好ましくは0.1～0.9重量%、さらに好ましくは0.1～0.5重量%である。ここでアタック量は、スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られるポリマースラリーを濾過により分離し、濾過液を乾燥して得られるポリマーの量を測定し、濾過液中に溶解しているポリマー量の全ポリマー量に対する割合を算出し、これをアタック量（重量%）とする。

立体規則性として沸騰ヘプタン不溶分（II）は、好ましくは97重量%以上、より好ましくは97～99.5重量%、さらに好ましくは98～99.5重量%、特に好ましくは98.5～99.5重量%である。

バルク重合にて製造される α -オレフィン重合体は、立体規則性として沸騰ヘプタン不溶分（II）が好ましくは97重量%以上、より好ましくは97～99.5重量%、さらに好ましくは98～99.5重量%、特に好ましくは98.5～99.5重量%である。ここでIIは、沸騰ヘプタンによるソックスレー抽出を3時間行ない、その抽出残の割合を測定することにより求められる。

さらにスラリー重合にて製造される α -オレフィン重合体は、立体規

則性として製品 I I (T-I I) が好ましくは 95 重量%以上、より好ましくは 96 ~ 99.5 重量%、さらに好ましくは 97.5 ~ 99.5 重量%である。ここで T-I I は、スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥しこの部分の沸騰ペプタン不溶分の量を測定する。全ポリマー量として濾過液に溶解しているアタック P P 量を考慮にいれてポリマースラリー中の全ポリマー量を算出し、沸騰ペプタン不溶分量の全ポリマー量に対する割合を求め、これを全製品 I I (T-I I) とする。

本発明により重合される α -オレフィン重合体は、非晶性成分が極めて少なく高い立体規則性を有することから、密度が高く、剛性及び耐熱性も高く、優れた特性を有するものである。

またこの α -オレフィン重合体は、収率も高く製造され、高剛性化や高耐熱性化が要求される自動車部品、家電部品、包装材料などの用途に好適に用いることができる。

[実施例]

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本発明における各物性値の測定方法及び装置を以下に示す。

1) M F R

装置：タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法：J I S - K 6 9 2 1に基づき、230°C、21.18Nの条件で評価した。

2) ポリマー嵩密度

パウダー試料の嵩密度をA S T M D 1 8 9 5 - 6 9に準ずる装置を使用し測定した。

3) 冷キシレン可溶分 [C X S]

測定方法：試料（約 5 g）を 140°C のキシレン（300 ml）中に

一度完全に溶解させてから、23°Cに冷却し、12時間放置した後に濾過し濾液を、エバポレータを用いて蒸発乾固して、110°Cで2時間減圧乾燥した後、常温まで放冷してその重量を測定することによってCXSを求めた。

4) アタック量

スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、濾過液を乾燥して得られるポリマーの量を測定し、濾過液中に溶解しているポリマー量の全ポリマー量に対する割合を算出し、これをアタック量（重量%）とした。

5) 沸騰ヘプタン不溶分 [II]

沸騰ヘプタン不溶分（以下「II」と略記する）は、沸騰ヘプタンによるソックスレー抽出を3時間行ない、その抽出残の割合をIIとした。

6) 全製品II[T-II]

スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥しこの部分の沸騰ペプタン不溶分の量を測定する。全ポリマー量として濾過液に溶解しているアタックPPの量を考慮にいれてポリマースラリー中の全ポリマー量を算出し、沸騰ヘプタン不溶分量の全ポリマー量に対する割合を求め、これを全製品II(T-II)とした。

実施例-1

[成分(A)の製造]

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95°Cで2時間反応させた。反応終了後、40°Cに温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.06モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄0.1モルを混合して30°C、30分間でフラスコへ導入し、70°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにフタル酸クロライド0.006モルを混合して、70°C、30分間でフラスコへ導入し、90°Cで1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分(A1)とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

さらに、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(t-C₄H₉)₂Si(CH₃)₂OCH₃ 1.2ミリリットル、A1(C₂H₅)₃ 1.7グラムを30°Cで2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積3.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブを真空下で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分(B)としてA1(C₂H₅)₃を550ミリグラム、成分(C)としてテトラメチルウレアを56ミリグラム及び水素を5,000ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを1,000グラム導入して、内部温度を75°Cに合わせた後に、上記で製造した成分(A)を7ミリグラム圧入して、プロピレンを重合させた。1時間後にエタノールを10ミリリットル圧入して重合を終了し、得られたポリマーを回

収し乾燥させた。その結果、238.5 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 23 (g / 10分)、ポリマー嵩密度 = 0.48 (g / c.c)、CX S = 0.7 (w t %) であった。

実施例－2

実施例－1の成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを55ミリグラム使用した以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、205.8 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 23 (g / 10分)、ポリマー嵩密度 = 0.48 (g / c.c)、CX S = 0.6 (w t %) であった。

実施例－3

実施例－1の成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンを61ミリグラム使用した以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、225.6 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 23 (g / 10分)、ポリマー嵩密度 = 0.48 (g / c.c)、CX S = 0.8 (w t %) であった。

実施例－4

実施例－1の成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、N,N-ジメチルプロピオニアミドを49ミリグラム使用した以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、280.3 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 32 (g / 10分)、ポリマー嵩密度 = 0.46 (g / c.c)、CX S = 0.9 (w t %) であった。

実施例－5

実施例－1の成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルウレアを116ミリグラム使用した以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、256.0 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 30 (g / 10分)、ポリマー嵩密度 = 0.48 (g / c.c)、CX S = 0.9 (w t %) であつ

た。

実施例－6

実施例－1の成分（C）のテトラメチルウレアの代わりに、1，3－ジアセチル－2－イミダゾリジノンを82ミリグラム使用した以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、219.7（g）のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=31（g／10分）、ポリマー嵩密度=0.48（g／cc）、CXS=0.9（wt%）であった。

比較例－1

実施例－1の成分（C）のテトラメチルウレアを使用しない以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、308.2（g）のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=34（g／10分）、ポリマー嵩密度=0.48（g／cc）、CXS=1.4（wt%）であった。

比較例－2

実施例－1の成分（C）のテトラメチルウレアを使用しないで、成分（D）として(*t*-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂を80ミリグラム使用した以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、291.3（g）のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=31（g／10分）、ポリマー嵩密度=0.47（g／cc）、CXS=1.1（wt%）であった。

比較例－3

実施例－1の成分（C）のテトラメチルウレアの代わりに、炭酸メチルを43ミリグラム使用した以外は実施例－1と全く同様に行った。その結果、102.3（g）のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=32（g／10分）、ポリマー嵩密度=0.48（g／cc）、CXS=0.9（wt%）であった。

比較例－4

実施例－1の成分（C）のテトラメチルウレアの代わりに、2，2－ジイソプロピル－1，3－ジメトキシプロパンを91ミリグラム使用し

た以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、203.7(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 3.9 (g/10分)、ポリマー嵩密度 = 0.46 (g/cc)、CXS = 0.8 (wt%)であった。

以上の結果を表1に示す。

表1

	成分(C) C(=O)N結合 含有有機化合物	成分(D) ケイ素化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	II wt%	密度 g/cc
実施例-1	テトラメチルウレア	なし	238.5	23	0.48	0.7	98.1	0.9092
実施例-2	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	なし	205.8	23	0.48	0.6	97.7	0.9092
実施例-3	1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン	なし	225.6	23	0.48	0.8	98.6	0.9087
実施例-4	N,N-ジメチルプロピオンアミド	なし	280.3	32	0.46	0.9	98.5	0.9090
実施例-5	N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルウレア	なし	256.0	30	0.48	0.9	98.1	0.9092
実施例-6	1,3-ジアセチル-2-イミダゾリジノン	なし	219.7	31	0.48	0.9	98.5	0.9090
比較例-1	なし	なし	308.2	34	0.48	1.4	96.0	0.9084
比較例-2	なし	(t-C ₄ H ₉) ₂ Si(CH ₃) ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	291.3	31	0.47	1.1	98.2	0.9085
比較例-3	(炭酸メチル)	なし	102.3	32	0.48	0.9	98.2	0.9088
比較例-4	なし	2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン	203.7	39	0.46	0.8	97.2	0.9084

実施例-7

[成分(A)の製造]

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95°Cで2時間反応させた。反応終

了後、40°Cに温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.06モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiC₁₄0.1モルを混合して30°C、30分間でフラスコへ導入し、70°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルに酢酸ブチルセロソルブ0.006モルを混合して、70°C、30分間でフラスコへ導入し、90°Cで1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiC₁₄2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiC₁₄2.5モルを導入して90°Cで3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分(A1)とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(t-C₄H₉)₂Si(n-C₃H₇)(OCH₃)₂1.5ミリリットル、A1(C₂H₅)₃1.7グラムを30°Cで2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.2重量%であった。

[プロピレンの重合]

成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに、テトラエチルウレアを83ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、272.3(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=31(g/10分)、ポリマー一嵩密度=0.48(g/cc)、CXS=0.9(wt%)であった。

実施例－8

[成分（A）の製造]

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄20ミリリットルを導入し、90°Cに昇温してフタル酸ジ-n-ブチル2.5ミリリットルを導入し、さらに110°Cに昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いでTiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110°Cで2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110°Cで2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分（A）を製造するための固体成分（A1）とした。このもののチタン含量は2.7重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂1.5ミリリットル及びA1(C₂H₅)₃1.7グラムを30°Cで2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分（A）を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

[プロピレンの重合]

成分（A）として上記の成分を用い、成分（C）のテトラメチルウレアの代わりに、1-メチル-2-ピロリジノンを48ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、238.5(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=10(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CXS=1.0(wt%)であった。

実施例-9

[成分（A）の製造]

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン 100 ミリリットルを導入し、次いで Mg(OEt)₂ 10 グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄ 20 ミリリットルを導入し、90°C に昇温して 2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン 2.5 ミリリットルを導入し、さらに 110°C に昇温して 3 時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いで TiCl₄ 20 ミリリットル及びトルエン 100 ミリリットルを導入し、110°C で 2 時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄ 20 ミリリットル及びトルエン 100 ミリリットルを導入し、110°C で 2 時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分 (A) を製造するための固体成分 (A1) とした。このもののチタン含量は 2.7 重量% であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製した n-ヘプタンを 50 ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を 5 グラム導入し、(C₆H₁₁)₂CH₃Si(OCH₃)₂ 2.7 ミリリットル及び A₁ (C₂H₅)₃ 1.7 グラムを 30°C で 2 時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分 (A) を得た。このもののチタン含量は、2.3 重量% であった。

[プロピレンの重合]

成分 (A) として上記の成分を用い、成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、ビス (テトラメチレン) ウレアを 81 ミリグラム使用した以外は実施例-1 と全く同様に行った。その結果、205.8 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 1.5 (g / 10 分)、ポリマー嵩密度 = 0.47 (g / cc)、CXS = 0.7 (wt %) であった。

以上の結果を表 2 に示す。

表 2

	成分 (C) C (=O) N 結合 含有有機化合物	収量 g	M F R g /10分	嵩密度 g /cc	CXS wt%	I I w t %	密度 g /cc
実施例-7	テトラエチルウレア	272.3	31	0.48	0.9	97.0	0.9087
実施例-8	1-メチル-2-ビ ロリジノン	238.5	10	0.48	1.0	97.9	0.9088
実施例-9	ビス (テトラメチレ ン) ウレア	205.8	15	0.47	0.7	97.1	0.9092

実施例-10

[プロピレンブロック共重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積 3.0 リットルのステンレス鋼製オートクレーブを真空下で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分 (B) として A 1 (C_2H_5)₃ を 550 ミリグラム、成分 (C) としてテトラメチルウレアを 56 ミリグラム及び水素を 10,000 ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを 1,000 グラム導入して、内部温度を 75 °C に合わせた後に、実施例-1 の成分 (A) を 7 ミリグラム圧入して、プロピレンを重合させた。1 時間後にプロピレン及び水素を充分バージして第 1 段階での重合を終わらせた。第 1 段階でのポリマー収量は 219.3 (g) であった。精製窒素流通下で 20 g 抜き出した。

次いで攪拌しながら 80 °C まで昇温し、昇温後にプロピレンガスとエチレンガスを全重合圧力が 2.0 MPa になるよう装入し、第 2 段階の重合開始とした。全重合圧力が 2.0 MPa で一定になるようプロピレンとエチレンの混合ガスを供給しながら、80 °C で 20 分重合を行った。ここでプロピレン / (プロピレン + エチレン) 比は平均 45.3 モル% であった。

その後、混合ガスをバージして重合を終了した。得られたプロピレンブロック共重合体のポリマー収量は 236.2 (g) であり、第 2 段階

重合体の含量は 16 w t %、MFR = 32 (g / 10 分)、ポリマー嵩密度 = 0.48 (g / c c) であった。また、第 1 段階で得られたポリマーの MFR = 95 (g / 10 分)、ポリマー嵩密度 = 0.47 (g / c c)、CXs = 0.8 (w t %)、II = 97.27 (w t %) 密度 = 0.9101 (g / c c) であった。

実施例 - 1 1

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積 3.0 リットルのステンレス鋼製オートクレーブを真空下で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分 (B) として A1 (C_2H_5)₃ を 550 ミリグラム、成分 (C) としてテトラメチルウレアを 56 ミリグラム、成分 (D) として ($t-C_4H_9$) Si (CH₃) (OCH₃)₂ を 80 ミリグラム及び水素を 5,000 ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを 1,000 グラム導入して、内部温度を 75 °C に合わせた後に、実施例 - 1 で製造した固体成分 (A1) を 7 ミリグラム圧入して、プロピレンを重合させた。1 時間後にエタノールを 10 ミリリットル圧入して重合を終了し、得られたポリマーを回収し乾燥させた。その結果、215.2 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 15 (g / 10 分)、ポリマー嵩密度 = 0.49 (g / c c)、CXs = 0.9 (w t %) であった。

実施例 - 1 2

実施例 - 1 1 の成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを 55 ミリグラム使用した以外は実施例 - 1 1 と全く同様に行った。その結果、219.8 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 11 (g / 10 分)、ポリマー嵩密度 = 0.48 (g / c c)、CXs = 0.7 (w t %) であった。

実施例 - 1 3

実施例 - 1 1 の成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンを

61ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、206.5(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=11(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CX S=0.8(wt%)であった。

実施例-14

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに、N,N-ジメチルプロピオニアミドを49ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、215.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=13(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CX S=0.8(wt%)であった。

実施例-15

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを55ミリグラム使用、成分(D)として(*t*-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂の代わりに、2,2-ジイソプロピル1,3-ジメトキシプロパンを104ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、154.3(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=32.5(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CX S=0.7(wt%)であった。

比較例-5

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアを使用しなかった以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、204.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=25(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CX S=1.5(wt%)であった。

比較例-6

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに、酢酸メチルを36ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。

その結果、208.8(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 4.0(g/10分)、ポリマー嵩密度 = 0.46(g/cc)、CX S = 1.5(wt%)であった。

以上の結果を表3に示す。

表3

	成分(C) C(=O)N結合 含有有機化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	II wt%	密度 g/cc
実施例-10	テトラメチルウレア	236.2	32	0.48			
実施例-11	テトラメチルウレア	215.2	15	0.49	0.9	98.8	0.9090
実施例-12	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	219.8	11	0.48	0.7	98.7	0.9085
実施例-13	1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6, -テトラヒドロー-2(1H)-ピリミジノン	206.5	11	0.48	0.8	98.6	0.9096
実施例-14	N,N-ジメチルプロピオニアミド	215.2	13	0.48	0.8	98.4	0.9086
実施例-15	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	154.3	32.5	0.48	0.7	98.8	0.9090
比較例-5	なし	204.2	25	0.47	1.5	96.0	0.9082
比較例-6	(酢酸メチル)	208.8	40	0.46	1.5	96.5	0.9088

実施例-16

[プロピレンの重合]

成分(A)として実施例-7で製造した固体成分(A1)を用い、成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに、テトラエチルウレアを83ミリグラム、成分(D)の(*t*-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂の代わりに、(*t*-C₄H₉)Si(n-C₃H₇)(OCH₃)₂を90ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、203.6(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR = 1.6(g/10分)、ポリマー嵩密度 = 0.47(g/cc)、CX S = 0.9(wt%)であった。

実施例-17

[プロピレンの重合]

成分(A)として実施例-8で製造した固体成分(A1)を用い、成

分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、1-メチル-2-ピロリジノンを48ミリグラム、成分 (D) の (*t*-C₄H₉)₂S i (CH₃)₂OCH₃を110ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、198.5(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=20(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.46(g/cc)、CX S=1.0(wt%)であった。

実施例-18

[プロピレンの重合]

成分 (A) として実施例-9で製造した固体成分 (A1) を用い、成分 (C) のテトラメチルウレアの代わりに、ビス(テトラメチレン)ウレアを81ミリグラム、成分 (D) の (*t*-C₄H₉)₂S i (CH₃)₂OCH₃を180ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、225.7(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=16(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CX S=0.7(wt%)であった。

比較例-7

[プロピレンの重合]

成分 (A) として実施例-9で製造した成分 (A1) を用い、成分 (C) を使用しない以外は全て実施例-18と同様の重合を実施した。

以上の結果を表4に示す。

表4

	成分(C) C(=O)N結合 含有有機化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CX S wt%	I I wt%	密度 g/cc
実施例-16	テトラエチルウレア	203.6	16	0.47	0.9	97.8	0.9086
実施例-17	1-メチル-2-ピロリジノン	198.5	20	0.46	1.0	98.1	0.9088
実施例-18	ビス(テトラメチレン)ウレア	225.7	16	0.47	0.7	98.4	0.9090
比較例-7		234.5	68	0.47	2.0	96.0	0.9075

実施例－19

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブを充分にプロピレンガスで置換した後、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分(B)としてA1($C_2H_5)_3$ を125ミリグラム、成分(C)として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを12ミリグラム、成分(D)として($t-C_4H_9)_2Si(CH_3)_2$ を17ミリグラム、実施例-1で製造した成分(A1)を15ミリグラム、次いで水素を390ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5g/cm²G、重合温度=75°C、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、144.5gのポリマーが得られた。

濾過液中に溶解していた低立体規則性のアタックポリマーは、0.2重量%であった。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品II(T-II)は98.5重量%であった。また、得られたポリマーは、MFR=8.4(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.42(g/cc)であった。

以上の結果を表5に示す。

表5

	成分(C) C(=O)N結合 含有有機化合物	成分(D) ケイ素 化合物成分	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	アタック量 wt%	T-II wt%
実施例-19	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	($t-C_4H_9)_2Si(CH_3)_2(OCH_3)_2$	144.5	8.4	0.42	0.2	98.5

実施例-20

[成分(A)の製造]

充分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-

$n - C_4H_9)_4$ を 0.8 モル導入し、95°Cで2時間反応させた。反応終了後、40°Cに温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.06モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルに SiC_14O .2モルを混合して30°C、30分間でフラスコへ導入し、90°Cで4時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は3.5重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、 SiC_14O .2モル、 $(t-C_4H_9)_2Si(CH_3)(OCH_3)$ 2.8ミリリットル、A1($C_2H_5)_3$ 9.0グラムを30°Cで2時間接觸させた。接觸終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、3.0重量%であった。

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブを充分にプロピレンガスで置換した後、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分(B)としてA1($C_2H_5)_3$ を125ミリグラム、成分(C)として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを12ミリグラム、及び上記で製造した成分(A)を15ミリグラム、次いで水素を130ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5 g/cm²G、重合温度=75°C、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、46.5gのポリ

マーが得られた。

濾過液中に溶解していた低立体規則性のアタックポリマーは、0.9重量%であった。沸騰ヘプタン抽出試験より、T—I Iは96.4重量%であった。また、得られたポリマーは、M F R = 6.6 (g / 10分)、ポリマー嵩密度=0.36 (g / c c) であった。

実施例－21

実施例－20の成分 (C) の1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりに、N, N-ジメチルプロピオニアミドを使用した以外は実施例－20と全く同様に行った。その結果、48.3 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=1.2重量%、T—I I = 95.9重量%、M F R = 7.0 (g / 10分)、ポリマー嵩密度=0.38 (g / c c) であった。

比較例－8

実施例－20の成分 (C) の1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを使用しない以外は実施例－20と全く同様に行った。その結果、64.0 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=1.5重量%、T—I I = 92.9重量%、M F R = 8.6 (g / 10分)、ポリマー嵩密度=0.34 (g / c c) であった。

比較例－9

実施例－20の成分 (C) の1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりに (*t*-C₄H₉) Si (CH₃) (OCH₃)₂を17ミリグラム使用した以外は実施例－20と全く同様に行った。その結果、47.4 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=1.0重量%、T—I I = 95.3重量%、M F R = 7.3 (g / 10分)、ポリマー嵩密度=0.35 (g / c c) であった。

以上の結果を表6に示す。

表 6

	成分(C) C(=O)N結合含有 有機化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	アタック量 wt%	T-II wt%
実施例-20	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	46.5	6.6	0.36	0.9	96.4
実施例-21	N,N-ジメチルプロピオニアミド	48.3	7.0	0.38	1.2	95.9
比較例-8	なし	64.0	8.6	0.34	1.5	92.9
比較例-9	((t-C ₄ H ₉)Si(CH ₃)(OCH ₃) ₂)	47.4	7.3	0.35	1.0	95.3

実施例-22

[成分(A)の製造]

充分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したトルエン100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂ 10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄ 20ミリリットルを導入し、90℃に昇温して2, 2-ジイソプロピル1, 3-ジメトキシプロパン2. 5ミリリットルを導入し、さらに110℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いで、TiCl₄ 20ミリリットルおよびトルエン100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して固体成分(A1)を得た。このもののチタン含量は2. 6重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂ 1. 5ミリリットルおよびA1(C₂H₅)₃ 1. 7グラムを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2. 3重量%であった。

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積1. 5リットルのステンレス鋼製オートクレーブを充分にプロピレンガスで置換した後、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分(B)としてA1(C₂

$\text{H}_5)_3$ を125ミリグラム、成分(C)として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを12ミリグラム、及び上記で製造した成分(A)を15ミリグラム、次いで水素を130ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5 g/cm²G、重合温度=75°C、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、92.4gのポリマーが得られた。

濾過液中に溶解していた低立体規則性のアタックポリマーは、0.2重量%であった。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品II(T-II)は98.9重量%であった。また、得られたポリマーは、MFR=18.5(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.40(g/cc)であった。

実施例-23

[プロピレンの重合]

成分(A)として実施例-22で製造した固体成分(A1)を用い、成分(C)1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりに、テトラメチルウレア13ミリグラム、成分(D)として($t-\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3)_2$ 17ミリグラム使用した以外は実施例-22と全く同様に行った。その結果、135.3(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=0.5重量%、T-II=98.0重量%、MFR=14.6(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.38(g/cc)であった。

以上の結果を表7に示す。

表7

	成分(C) $\text{C}(=\text{O})\text{N}$ 結合含有 有機化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	アタック量 wt%	T-II wt%
実施例-22	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	92.4	18.5	0.40	0.2	98.9
実施例-23	テトラメチルウレア	135.3	14.6	0.38	0.5	98.0

実施例－24～29

[プロピレンの重合]

成分（A）として、実施例－1で製造した成分（A）を7ミリグラム用い、成分（C）として表8に示す化合物を所定量用いる以外は、全て実施例－1と同様の重合を実施した。以上の結果を表8に示す。

表8

	成分(C) C(=O)N結合 含有有機化合物	使用量 mg	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	II wt%	密度 g/cc
実施例－24	1-エチル-2-ピロリジノン	60	279.4	23	0.48	0.5	99.0	0.909 4
実施例－25	1-ドデシル-2-ピロリジノン	120	229.0	28	0.48	0.6	98.3	0.909 3
実施例－26	1-シクロヘキシリ-2-ピロリジノン	80	199.2	28	0.48	0.7	99.0	0.909 2
実施例－27	1-フェニル-2-ピロリジノン	80	222.7	26	0.48	0.8	99.1	0.909 1
実施例－28	1-メチル-2-ピリドン	55	150.3	23	0.48	0.5	98.8	0.909 4
実施例－29	N-メチル-ε-カプロラクタム	60	214.9	23	0.48	0.7	98.8	0.909 2

[実施例と比較例の結果の考察]

以上の各実施例－1～29及び各比較例－1～9を対照検討することにより、本発明では、収量、嵩密度、冷キシレン可溶分（CXS）、沸騰ヘプタン不溶分（II）等の全般にわたり比較例に比して優れた結果が得られていることが、明白である。

具体的には、成分（C）を使用しない比較例1及び成分（C）が本発明のものでない比較例2では、収量だけは実施例1～6よりも優れるものの、冷キシレン可溶分（CXS）が非常に劣り、比較例1では沸騰ヘプタン不溶分（II）も悪くなっている。成分（C）が本発明のものでない比較例3では、収量が極端に悪く、成分（C）が本発明のものでない比較例4では、収量と沸騰ヘプタン不溶分（II）が良くない。同様

に、成分 (C) を使用しないか、成分 (C) が本発明のものでない比較例 5～7 でも、特に冷キシレン可溶分 (CXS) と沸騰ヘプタン不溶分 (II) の物性が悪くなっている。また、成分 (C) を使用しない比較例 8 では、アタック量と全製品 II (T-II) が悪く、成分 (C) が本発明のものでない比較例 9 では全製品 II (T-II) が悪い結果となっている。

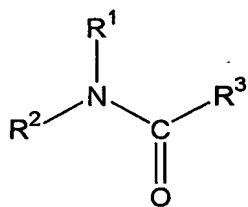
産業上の利用可能性

本発明の α -オレフィン重合用触媒は触媒活性が高く、重合時の収率に優れており、本発明の α -オレフィン重合用触媒により重合される α -オレフィン重合体は、非晶性成分が極めて少なく高い立体規則性をもつ優れた特徴を有し、さらに密度が高く、剛性及び耐熱性も高く、優れた機械的特性を有するものである。

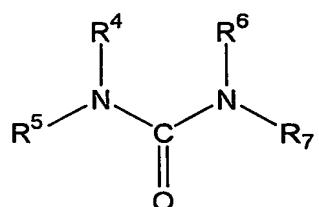
また、この α -オレフィン重合体は、高剛性化や高耐熱性化が要求される自動車部品、家電部品、包装材料などの用途に好適に用いることができる。

請求の範囲

1. 成分（A）マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、成分（B）有機アルミニウム化合物、及び成分（C）C（＝O）N結合含有化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒。
2. 成分（C）C（＝O）N結合含有化合物が、下記一般式〔1〕又は〔2〕で表される化合物から選ばれることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の α -オレフィン重合用触媒。



[1]



[2]

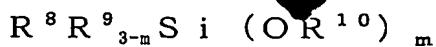
(ここでR¹～R⁷は炭素数1つ以上の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、任意のR¹～R³及び任意のR⁴～R⁷が連結された環状構造を形成してもよい。)

3. さらに成分（D）ケイ素化合物又は少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物を組み合わせてなる、請求の範囲第1項又は第2項に記載の α -オレフィン重合用触媒。

4. 成分（A）が下記の成分（A1）、成分（A2）を接触させてなる、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

成分（A1）：チタン、マグネシウム、及びハロゲンを必須成分として含有する固体成分、

成分（A2）：下記の式で表されるケイ素化合物、



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、 R^{10} は、炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ を示す。)

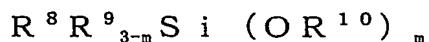
5. 成分(A)がさらに下記の成分(A3)を接触させてなる、請求の範囲第4項に記載の α -オレフィン重合用触媒。

成分(A3)：有機アルミニウム化合物

6. 成分(A)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

7. 成分(A1)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、請求の範囲第4項又は第5項に記載の α -オレフィン重合用触媒。

8. 成分(D)ケイ素化合物が下記の式で表されるケイ素化合物である、請求の範囲第3項～第7項のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、 R^{10} は、炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ をそれぞれ示す。)

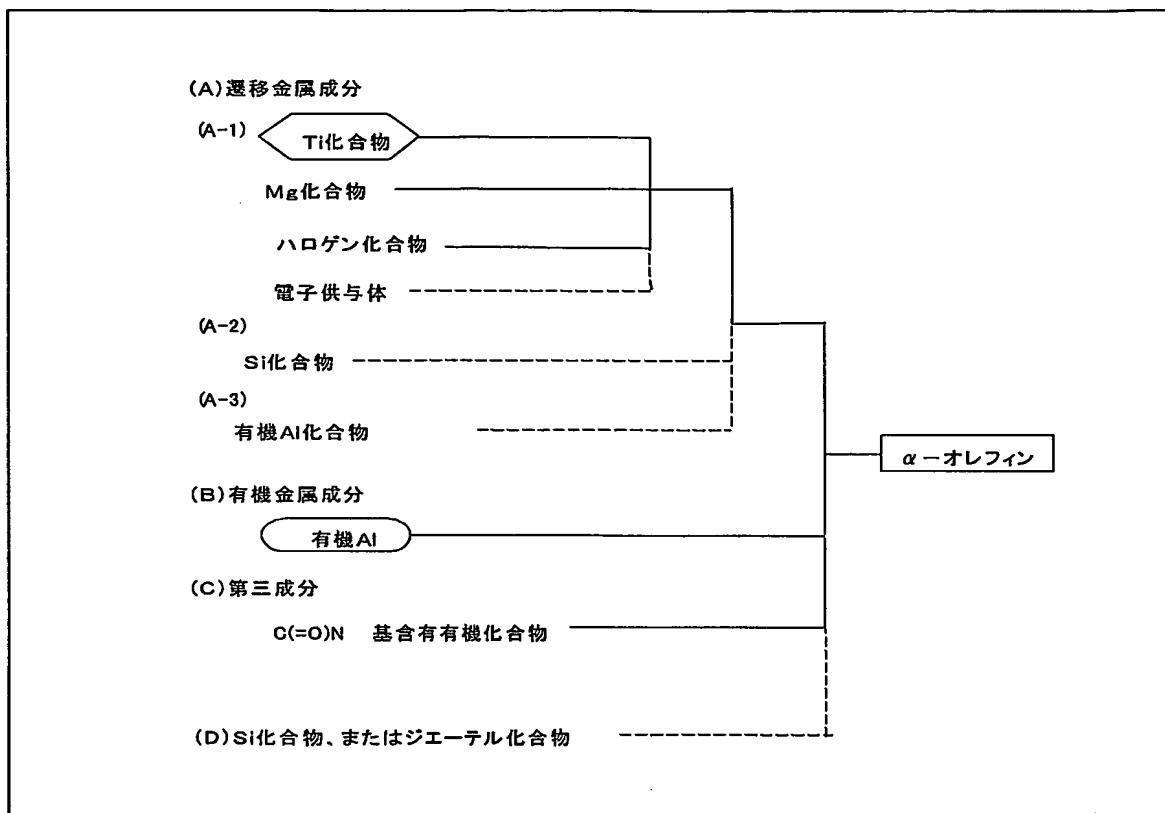
9. 成分(D)少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物が脂肪族ジエーテル又は芳香族ジエーテルである、請求の範囲第3項～第8項のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

10. 成分(E)電子供与体が、フタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物、コハク酸ジエステル化合物及び脂肪族あるいは芳香族のジエーテル化合物である、請求の範囲第6項～第9項のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

11. 請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の α -オレフィ

ン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを単独重合又は共重合すること
を特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L4/654

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L4/652-4/658

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 58-118804 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 15 July, 1983 (15.07.83), Claims; page 3, lower right column (Family: none)	1-2, 6, 10-11 3-5, 7-9
X Y	US 6204215 A (Montedison S.p.A.), 07 October, 1980 (07.10.80), Claims; example 15 & JP 57-119903 A Claims; example 3	1-2, 6, 10-11 3-5, 7-9
Y A	JP 10-212314 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims (Family: none)	3-5, 7-9 1-2, 6, 10-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2003 (27.11.03)Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/11498

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-106717 A (Ube Industries, Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims (Family: none)	3-5, 7-9 1-2, 6, 10-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L 4/654

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L 4/652-4/658

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 58-118804 A (出光石油化学株式会社) 198	1-2, 6, 10-11
Y	3. 07. 15 特許請求の範囲、第3頁右下欄 (ファミリーなし)	3-5, 7-9
X	US 4226963 A (Montedison S. p. A.) 1980. 10. 07 claims, EXAMPLE 1, 5 & JP 57-119903 A 特許請求の範囲、実施例 3	1-2, 6, 10-11
Y		3-5, 7-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

印

4 J 2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 1 0 - 2 1 2 3 1 4 A (三菱化学株式会社) 1 9 9 8 . 0 8. 11 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-5,7-9 1-2,6,10-11
Y A	J P 2 0 0 1 - 1 0 6 7 1 7 A (宇部興産株式会社) 2 0 0 1. 0 4. 1 7 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-5,7-9 1-2,6,10-11